

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Tadayoshi IJIMA

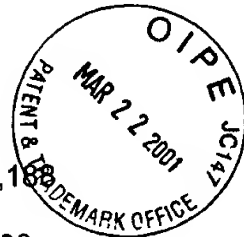
Application No.: 09/748,188

Filed: December 27, 2000

Group Art Unit: 2871

Attorney Dkt. No.: 107424-00019

For: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME



# 3

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

March 22, 2001

RECEIVED  
MAY 31 2001  
TC 1700

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 11-372786 filed on December 28, 1999  
Japanese Patent Application No. 2000-145575 filed on May 17, 2000  
Japanese Patent Application No. 2000-147400 filed May 19, 2000

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

George E. Oram, Jr.  
Registration No. 27,931

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 600  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
GEO/epb

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED

MAR 23 2001

TC 2800 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月

Date of Application:

9 9 9 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 2 7 8 6 号

出 願 人

Applicant (s):

ティーディーケイ株式会社

09-748188

RECEIVED

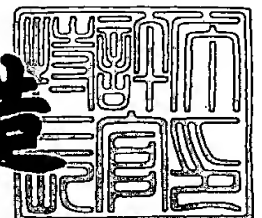
MAY 31 2001

TC 1700

2 0 0 0 年 1 2 月 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 1 0 1 9 0 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 00797

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 7/02 104  
C09D 5/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 飯島 忠良

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層は樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 以下の体積である、透明導電膜。

【請求項 2】 前記導電性微粒子含有層は、

導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成されたものである、請求項 1 に記載の透明導電膜。

【請求項 3】 前記支持体が樹脂製フィルムである、請求項 1 又は 2 に記載の透明導電膜。

【請求項 4】 導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を得ることを含む、透明導電膜の製造方法。

【請求項 5】 圧縮を常温で行う、請求項 4 に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 6】 圧縮をロールプレス機を用いて行う、請求項 4 又は 5 に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 7】  $44\text{ N/mm}^2$  以上の圧縮力で圧縮する、請求項 4 ～ 6 のうちのいずれか 1 項に記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明導電膜及びその製造方法に関する。

透明導電膜は、エレクトロルミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

#### 【 0 0 0 3 】

塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法では、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現される。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜は接触が不十分で、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

#### 【 0 0 0 4 】

従来の塗布法による透明導電膜の製造として、例えば、特開平 9 - 1 0 9 2 5 9 号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチッ

クフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面に加圧（ $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ ）、加熱（ $70 \sim 180^\circ\text{C}$ ）処理する第2工程、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなる製造方法が開示されている。

この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末100～500重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末0.1～30重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。すなわち、バインダーが最も少ない場合であっても、無機質導電性粉末500重量部に対してバインダー100重量部であり、これは、同号公報に開示のバインダーの密度から体積に換算すると、導電性粉末100に対してバインダー110程度の量である。

#### 【0005】

例えば、特開平8-199096号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、 $300^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、 $300^\circ\text{C}$ 以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、溶融したり、炭化したり、燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によるが、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムでは $130^\circ\text{C}$ の温度が限界であろう。

#### 【0006】

塗布法以外のものとしては、特開平6-13785号公報に、導電性物質（金属又は合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製法について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同号公報によれば、まず、樹脂、粉体物質（金属又は合金）及び被処理部材である板材を皮膜形成媒体（直径数mmのスチールボール）とともに

容器内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。粉体圧縮層の固定効果を得るために、かなりの量の樹脂が必要とされる。また、製法は塗布法に比べ、煩雑である。

【0007】

塗布法以外のものとしては、特開平 9 - 1 0 7 1 9 5 号公報に、導電性短繊維を PVC などのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、 $175^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ kg/cm}^2$  という高温・低圧条件が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

このような背景から、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、電気抵抗値の低い透明導電膜が得られる方法の開発が望まれる。

【0009】

そこで、本発明の目的は、塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜を提供すること、及び塗布法にて、抵抗値が低く散乱の少ない膜が得られる透明導電膜の製造方法を提供することにある。さらには、高温の加熱操作を必要とせず膜を形成でき、均質で厚みむらのない膜が得られる透明導電膜の製造方法、膜の大面積化にも対応できる透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ導電膜が得られないと考えられていた。

ところが、本発明者は鋭意検討した結果、驚くべきことに、バインダーとしての役割を担わせるため樹脂を大量に用いることなく、かつ高温で焼成することもなく、圧縮によって機械的強度があり且つ抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0011】

本発明は、支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層は樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積である、透明導電膜である。前記導電性微粒子の圧縮層は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の前記樹脂を含むことが好ましい。

【0012】

前記導電性微粒子含有層は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。

前記導電性微粒子の分散液は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の前記樹脂が用いられたものであることがより好ましい。

【0013】

前記透明導電膜において、前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。

【0014】

また、本発明は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を得ることを含む、透明導電膜の製造方法である。

【0015】

前記方法において、圧縮を常温で行うことが好ましい。



前記方法において、圧縮をロールプレス機を用いて行うことが好ましい。

前記方法において、圧縮を  $44 \text{ N/mm}^2$  以上の圧縮力で行うことが好ましい。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液を導電性塗料として用いる。導電性微粒子としては、導電膜の透明性を損なうものでなければ特に限定されることなく、無機質の導電性微粒子や有機質の導電性微粒子のいずれをも用いることができる。

#### 【0017】

本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。

#### 【0018】

無機質の導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム等があり、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO)、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) 等の微粒子が好ましい。更に ITO がより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ATO、ITO 等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものをを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電膜の用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に  $1.0 \mu\text{m}$  以下であり、 $0.1 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  がより好ましい。

#### 【0019】

本発明において樹脂としては、特に限定されることなく、透明性に優れる熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーを、1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。樹脂の例としては、フッ素系ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、

ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。樹脂の密度が大きいものほど、大きな重量を用いても、体積がより小さく、本発明の要件を満たしやすい。

#### 【0020】

本発明において、樹脂は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の範囲内で用いられる。樹脂は、導電膜の散乱を少なくする作用があるが、一方で、導電膜の電気抵抗値を高くしてしまう。それは、絶縁性の樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害され、樹脂量が多い場合には微粒子同士が接触しないため、微粒子相互間の電子移動が阻害されるからである。従って、ヘイズの向上と導電性微粒子相互間の導電性の確保の双方を考慮して、樹脂は、前記の体積範囲内で用いられる。

#### 【0021】

この範囲内の樹脂量であれば、圧縮工程における圧縮圧力を大きくすると、導電膜の電気抵抗値が減少する。これは、圧縮圧力を大きくする程、導電性微粒子同士がより接触することを意味すると考えられる。この場合、樹脂は少量であるので、導電性微粒子の圧縮層において、導電性微粒子の空隙にほとんどが存在するものと考えられる。しかし、さらに多量の樹脂を用いると、圧縮工程における圧縮圧力を大きくすると、逆に導電膜の電気抵抗値が増加する傾向が見られる。これは、樹脂が多量であるので、圧縮圧力を大きくする程、導電性微粒子相互間にも樹脂が押し込まれてしまい、導電性微粒子同士が離れるような挙動になるためと考えられる。

#### 【0022】

本発明において、導電性の点からすると、樹脂は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の範囲内で用いられ

ることが好ましく、3.7～37の体積の範囲内で用いられることがより好ましい。また、ヘイズの向上効果は少なくなるが、導電性の点からすれば、樹脂は3.7未満の体積で用いられても良い。また、ヘイズについては、樹脂は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、18～73の範囲内で用いられることが好ましい。

#### 【0023】

本発明において、前記導電性微粒子の体積及び前記樹脂の体積とは、みかけの体積ではなく、真体積である。真体積は、JIS Z 8807に基づきピクノメーターのような機器を使用して密度を求め、使用する材料の重量を密度で割って求められる。このように、樹脂の使用量を重量ではなく体積で規定するのは、圧縮後に得られる導電膜において、導電性微粒子に対して樹脂がどのようにして存在するのか、を考えた場合に、より現実を反映するからである。

#### 【0024】

導電性微粒子及び樹脂を分散する液体としては、樹脂が溶解するものであれば特に限定されることがなく、既知の各種溶剤を使用することができる。例えば、溶剤として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する溶剤が好ましく、メタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類が好適である。これら溶剤は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、導電性微粒子の分散性向上のために分散剤を用いても良い。

#### 【0025】

また、溶剤として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきや

すく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。また、樹脂の溶解性も考慮した方がよい。

【0026】

用いる溶剤の量は、特に制限されず、導電性微粒子の分散液が塗布に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、導電性微粒子 100 重量部に対して、液体 100～100,000 重量部程度である。導電性微粒子と液体の種類に応じて適宜選択するとよい。

【0027】

導電性微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

【0028】

前記導電性微粒子の分散液には、導電性を低下させない範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

【0029】

支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いので、その点を考慮する必要がある。

【0030】

従って、支持体として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割れることがない樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは、次に述べるように、導電性微粒子層の該フィルムへの密着性が良い点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の

ポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（ＪＳＲ（株）製、アートンなど）等が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

P E T フィルムのような樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、P E T フィルムに接している導電性微粒子の一部分が P E T フィルムに埋め込まれるような感じとなり、導電性微粒子層が P E T フィルムに良く密着される。ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、導電性微粒子が埋め込まれないため微粒子層と支持体の密着性がとれない。その場合は、ガラス面や、硬いフィルム表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、導電性微粒子を塗布、乾燥、圧縮することが好ましい。圧縮後に、柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。柔らかい樹脂層は、導電性微粒子を分散した液に溶解しない方がよい。溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、結果として、得られる導電膜の電気抵抗値が上昇する。

## 【 0 0 3 2 】

前記導電性微粒子の分散液を前記支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。

前記支持体上への前記導電性微粒子の分散液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。

## 【 0 0 3 3 】

乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、10～150℃程度が好ましい。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、150℃を越えると樹脂フィルム支持体が変形する。また、乾燥の際に、不純物が導電性微粒子の表面に付着しないように注意する。

## 【 0 0 3 4 】

塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や最終導電膜の用途にもよるが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度とすればよい。

## 【 0 0 3 5 】

このように、導電性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。導電性微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中に従来のように多量のバインダー樹脂が存在しなくても、すなわち本発明のように樹脂が特定量以下の少ない量であっても、微粒子は膜を形成する。多量のバインダー樹脂が存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電膜としては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

## 【 0 0 3 6 】

次に、形成された導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を得る。圧縮することにより、電気抵抗の低下と膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、電気抵抗は下がり、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。また、圧縮することでヘイズが良くなる。

## 【 0 0 3 7 】

圧縮は $44 \text{ N/mm}^2$ 以上の圧縮力で行うことが好ましい。 $44 \text{ N/mm}^2$ 未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、導電性に優れた導電膜が得られにくい。 $180 \text{ N/mm}^2$ 以上の圧縮力がより好ましい。圧縮力が高いほど、より導電性に優れた膜が得られ、また、導電膜の強度が向上し、導電膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には $1000 \text{ N/mm}^2$ までの圧縮力が適当である。

## 【 0 0 3 8 】

また、圧縮を常温（ $15 \sim 40^\circ\text{C}$ ）付近の温度で行うことが好ましい。加熱条

件化で圧縮（ホットプレス）を行うと、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまう可能性がある。常温付近の温度における圧縮操作は、本発明の利点の一つである。

## 【 0 0 3 9 】

圧縮は、特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、また、ロールトゥーロールで生産できることから生産性が上がり好適である。

## 【 0 0 4 0 】

ロールプレス機のロール温度は常温が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般にはガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に導電性微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面を硬質膜で処理することが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

このようにして、導電性微粒子の圧縮層が形成される。導電性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.1～10  $\mu$ m程度とすればよい。前記導電性微粒子の圧縮層は、分散液作成の際に用いられた導電性微粒子と樹脂との体積比に応じて、導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の樹脂を含む。

また、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚い圧縮層を得るために、導電性微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電膜を形成することも勿論可能である。このようにして得られる透明導電膜は、優れた導電性を示し、従来のような多量のバインダー樹脂を用いずに作成したにもかかわらず実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

## 【0043】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

まず、CRT電磁波遮蔽用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子としてATO微粒子を用いた例を挙げる。

## 【0044】

## 【実施例1】

樹脂としてポリフッ化ビニリデン〔PVDF：密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ （以下の実施例、比較例も同様）〕を用いた。N-メチルピロリドン（NMP）990重量部にPVDF10重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径が $10\sim 30\text{nm}$ のATO微粒子（密度 $6.6\text{g}/\text{cm}^3$ ：石原産業（株）製）100重量部に、前記樹脂溶液1重量部とNMP399重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50\mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（ $100^\circ\text{C}$ 、3分間）。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ATOフィルムと称する。ATO含有塗膜の厚みは $1.7\mu\text{m}$ であった。

## 【0045】

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一対の直径 $140\text{mm}$ の金属ロール（ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの）を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温（ $23^\circ\text{C}$ ）にて前記圧縮前ATOフィルムを挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は $660\text{N}/\text{mm}$



であった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら 1.9 mm であった。この結果から、単位面積あたりに  $347 \text{ N/m}^2$  の圧力で圧縮したことになる。

## 【0046】

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前 ATO フィルムを金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ 5 m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、圧縮された ATO フィルムを得た。圧縮後の ATO 塗膜の厚みは 1.0  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0047】

(電気抵抗及びヘイズ)

導電膜が形成されたフィルムを 50 mm  $\times$  50 mm の大きさに切断した。対角の位置にある角の 2 点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、65 k $\Omega$  であった。また、ヘイズメーター (TC-H3 DPK 型: 東京電色製) を用いてヘイズを測定したところ、10% であった。

## 【0048】

(90 度ピール試験)

導電膜の支持体フィルムとの密着性及び導電膜の強度を評価するため、90 度ピール試験を行った。図 1 を参照して説明する。

導電膜が形成された試験サンプル(1)における支持体フィルム(1b)の導電膜(1a)が形成された面とは反対側の面に両面テープ(2)を貼った。これを大きさ 25 mm  $\times$  100 mm に切り出した。試験サンプル(1)をステンレス板(3)に貼った。試験サンプル(1)が剥がれないように、サンプル(1)の両端部(25 mm 辺)にセロハンテープ(4)を貼った。(図 1 (a))。

## 【0049】

試験サンプル(1)の導電膜(1a)面にセロハンテープ(幅 12 mm、日東電工製、No. 29) (5) をサンプル(1)の長辺と平行になるように貼った。セロハンテープ(5)とサンプル(1)との貼付の長さは 50 mm であった。セロハンテープ(5)の貼付されていない端をチャック(6)に取り付け、セロハンテープ(5)の貼付面と非貼付面(5a)との成す角が 90 度になるようにセットした。セロハンテープ(5

) を、100 mm/分の速度で引っ張って剥がした。このときテープ(5) を剥がす速度と試験サンプル(1) を貼り付けたステンレス板(3) が同じ速度で移動するようし、セロハンテープ(5) の非貼付面(5a)と試験サンプル(1) 面とが常に90度となるようにした。試験後、塗膜の状態を調べた。

○：塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剥離も起こっていないもの

×：塗膜が破壊されており、塗膜の一部がセロハンテープに付着しているもの

【0050】

上記90度ピール試験の結果、実施例1では、塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剥離もなかった。

【0051】

〔実施例2〕

実施例1において、単位面積当たりの圧力を $183\text{ N/mm}^2$ に変更して圧縮した以外は実施例1と同様にして、圧縮されたATOフィルムを得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

圧縮されたATOフィルムの電気抵抗は $130\text{ k}\Omega$ で、ヘイズは11%であった。90度ピール試験の結果、塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剥離もなかった。

【0052】

〔比較例1〕

実施例1において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例1の圧縮前ATOフィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていないATOフィルムの電気抵抗は $6500\text{ k}\Omega$ で、ヘイズは29%であった。90度ピール試験の結果、塗膜の剥離が発生した。

【0053】

〔実施例3〕

樹脂として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いた。NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。実施例1で用いたのと同じATO微粉末100重量部に、前記樹脂溶液10重量部とNMP395重量

部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を  $50\mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（ $100^{\circ}\text{C}$ 、3 分間）。この圧縮前 ATO フィルムの ATO 含有塗膜の厚みは  $1.7\mu\text{m}$  であった。

以後、実施例 1 と同様の操作（圧縮圧力： $347\text{N}/\text{mm}^2$ ）を行い、圧縮された ATO フィルムを得た。圧縮後の ATO 塗膜の厚みは  $1.0\mu\text{m}$  であった。

【0054】

圧縮された ATO フィルムの電気抵抗は  $95\text{k}\Omega$  で、ヘイズは  $10\%$  であった。90 度ピール試験の結果、塗膜が破壊されておらず、且つ PET フィルムからの剥離もなかった。

【0055】

[実施例 4]

実施例 3 において、単位面積当たりの圧力を  $183\text{N}/\text{mm}^2$  に変更して圧縮した以外は実施例 3 と同様にして、圧縮された ATO フィルムを得た。圧縮後の ATO 塗膜の厚みは  $1.0\mu\text{m}$  であった。

【0056】

[比較例 2]

実施例 3 において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例 3 の圧縮前 ATO フィルムにつき、物性試験を行った。

【0057】

以下の実施例 5～12、比較例 3～12 は、塗布液作成に用いる ATO 微粉末（実施例 1 で用いたのと同じもの）に対する PVDF の量比を変えた例である。

【0058】

[実施例 5～6、比較例 3]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 50 重量部と NMP 375 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（実施例 5：圧力  $347\text{N}/\text{mm}^2$ 、実施例 6：圧力  $183\text{N}/\text{mm}^2$ 、比較例 3：圧縮せず）。

【0059】

[実施例 7～8、比較例 4]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 100 重量部と NMP 350 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（実施例 7：圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ 、実施例 8：圧力  $183 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 4：圧縮せず）。

【0060】

[実施例 9～10、比較例 5]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 150 重量部と NMP 325 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（実施例 9：圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ 、実施例 10：圧力  $183 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 5：圧縮せず）。

【0061】

[実施例 11～12、比較例 6]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 200 重量部と NMP 300 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（実施例 11：圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ 、実施例 12：圧力  $183 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 6：圧縮せず）。

【0062】

[比較例 7～9]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 400 重量部と NMP 200 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（比較例 7：圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 8：圧力  $183 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 9：圧縮せず）。

【0063】

〔比較例 10～12〕

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粉末 100 重量部に、前記樹脂溶液 1000 重量部と NMP 900 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（比較例 10：圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 11：圧力  $183 \text{ N/mm}^2$ 、比較例 12：圧縮せず）。

【0064】

〔実施例 13～14〕

実施例 13～14 は、エレクトロルミネッセンスパネル電極用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子として、ATO よりもより低い電気抵抗の得られる ITO 微粒子を用いた例である。

【0065】

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径が  $10 \sim 30 \text{ nm}$  の ITO 微粒子（密度  $6.9 \text{ g/cm}^3$ 、同和鉱業（株）製）100 重量部に、前記樹脂溶液 50 重量部と NMP 375 重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を  $50 \mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（ $100^\circ\text{C}$ 、3 分間）。得られたフィルムを、圧縮前 ITO フィルムと称する。

【0066】

実施例 1 と同様にして、前記圧縮前 ITO フィルムを単位面積当たりの圧力  $347 \text{ N/mm}^2$ （実施例 13）、 $183 \text{ N/mm}^2$ （実施例 14）、 $5 \text{ m/分}$  の送り速度で圧縮し、圧縮された ITO フィルムをそれぞれ得た。圧縮後の ITO 塗膜の厚みはいずれも  $1.0 \mu\text{m}$  であった。

【0067】

【表 1】

	樹脂／導電性微粒子 重量比	体積比	圧 力 (N/mm <sup>2</sup> )	導電層厚 (μm)	電気抵抗値 (kΩ)	ヘイズ (%)	90度 ピール試験
実施例 1	0.01/100	0.037/100	3 4 7	1. 0	8 0	1 0	○
実施例 2	0.01/100	0.037/100	1 8 3	1. 0	1 3 0	1 1	○
比較例 1	0.01/100	0.037/100	—	1. 7	6 5 0 0	2 9	×
実施例 3	1/100	3.7/100	3 4 7	1. 0	9 5	1 0	○
実施例 4	1/100	3.7/100	1 8 3	1. 0	1 4 0	1 0	○
比較例 2	1/100	3.7/100	—	1. 7	6 4 0 0	2 8	×
実施例 5	5/100	18.5/100	3 4 7	1. 0	1 2 1	4	○
実施例 6	5/100	18.5/100	1 8 3	1. 0	1 8 4	7	○
比較例 3	5/100	18.5/100	—	1. 4	6 2 0 0	2 5	×
実施例 7	10/100	37/100	3 4 7	1. 0	1 3 5	3	○
実施例 8	10/100	37/100	1 8 3	1. 0	2 0 0	5	○
比較例 4	10/100	37/100	—	1. 3	5 4 0 0	1 3	×
実施例 9	15/100	55/100	3 4 7	1. 0	1 9 0	3	○
実施例 10	15/100	55/100	1 8 3	1. 0	2 5 0	4	○
比較例 5	15/100	55/100	—	1. 2	5 0 0 0	1 4	×
実施例 11	20/100	73/100	3 4 7	1. 0	2 7 0	4	○
実施例 12	20/100	73/100	1 8 3	1. 0	3 7 0	4	○
比較例 6	20/100	73/100	—	1. 2	3 3 0 0	1 7	○
比較例 7	40/100	147/100	3 4 7	1. 0	9 0 0	1 1	○
比較例 8	40/100	147/100	1 8 3	1. 0	1 0 0 0	1 3	○
比較例 9	40/100	147/100	—	1. 2	1 2 0 0	2 7	○
比較例 10	100/100	367/100	3 4 7	1. 0	7 2 0 0	3 5	○
比較例 11	100/100	367/100	1 8 3	1. 0	6 8 0 0	3 5	○
比較例 12	100/100	367/100	—	1. 2	3 6 0 0	4 1	○
実施例 13	5/100	19/100	3 4 7	1. 0	6	3	○
実施例 14	5/100	19/100	1 8 3	1. 0	8	4	○

【0068】

実施例 1～14 及び比較例 1～12 の測定結果を表 1 に示す。

実施例 1～14 の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、ヘイズも小さく、導電膜と支持体フィルムとの密着性及び導電膜強度にも優れていた。このように、樹脂／導電性微粒子の体積比が 73/100 以下であれば、圧縮することにより、電気抵抗値が低くなり、ヘイズも良好となった。ヘイズについては、

樹脂／導電性微粒子の体積比が 1 8 / 1 0 0 ~ 7 3 / 1 0 0 の範囲のものが特に良好であった。プレス圧が高いほど電気抵抗値がより低くなり、導電膜と支持体フィルムとの密着性及び導電膜強度も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。

【 0 0 6 9 】

これに対して、比較例 7 ~ 9 では、樹脂／導電性微粒子の体積比で 1 4 7 / 1 0 0 の樹脂を用いたので、圧縮工程を行っても電気抵抗値が高く、かつ圧縮工程を行わなかった場合の電気抵抗値の低下度合いは僅かであった。

比較例 1 0 ~ 1 2 では、樹脂／導電性微粒子の体積比で 3 6 7 / 1 0 0 の樹脂を用いたので、圧縮工程を行うことにより、逆に電気抵抗値は高くなった。

【 0 0 7 0 】

導電性微粒子としては、A T O よりも I T O の方がより優れた導電性が得られた。また、実施例 1 ~ 1 4 の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮するという簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも優れる。さらに、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

また、本発明の方法によれば、導電膜の大面积化にも対応でき、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例における 9 0 度ピール試験を説明するための図である。

【符号の説明】

- (1) : 試験サンプル
- (1b) : 支持体フィルム
- (1a) : 導電膜
- (2) : 両面テープ

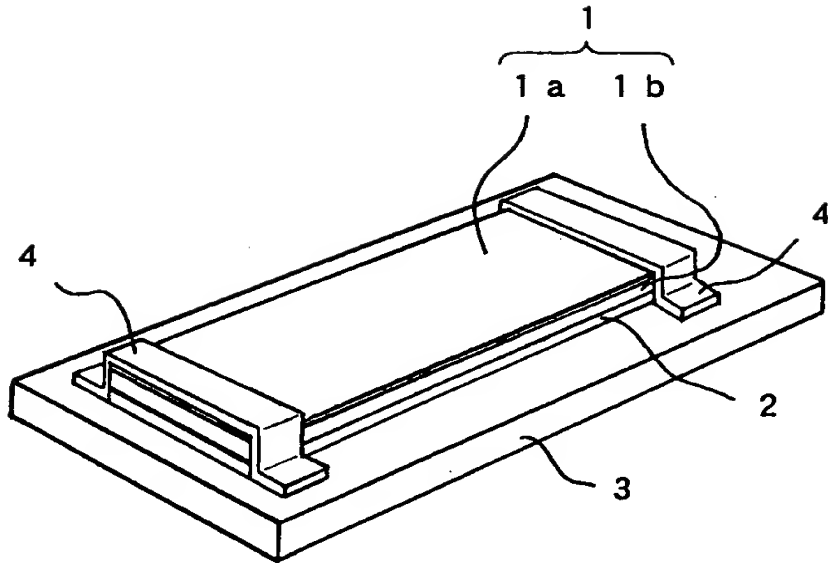
- (3) : ステンレス板
- (4) : 固定用セロハンテープ
- (5) : セロハンテープ
- (5a) : セロハンテープ非貼付面
- (6) : チャック



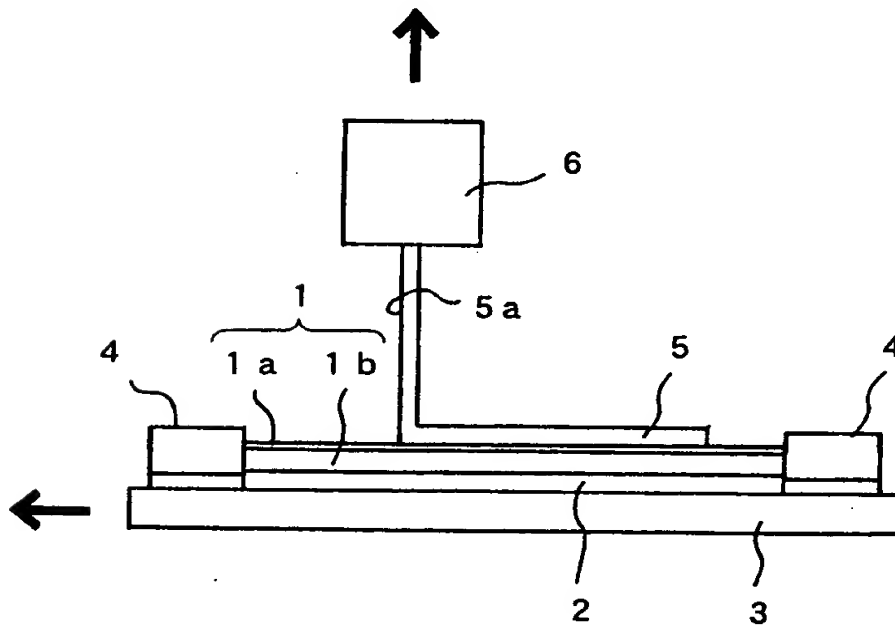
【書類名】 図面

【図 1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層は樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 以下の体積である透明導電膜。前記導電性微粒子含有層は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を 1 0 0 としたとき、7 3 以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケー株式会社